

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-223473

(43)Date of publication of application : 02.10.1991

(51)Int.Cl.

C23C 24/00
C04B 35/00
C04B 41/65
C04B 41/69
C04B 41/87
C23C 24/08

(21)Application number : 02-016363

(71)Applicant : TEISHIYOU CERAMIC KOGYO KK

(22)Date of filing : 26.01.1990

(72)Inventor : SHIOTANI KIYOHICO
SANO SUSUMU

(54) PRODUCTION OF POLYCRYSTALLINE COMPLEX CERAMIC COATING AND PRODUCTION OF POLYCRYSTALLINE COMPLEX CERAMIC FORMED BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the embrittlement of hardness and to improve corrosion resistance, wear resistance, heat resistance at high temp., etc., by mixing a polycrystalline composite powder mixture of specific composition and a solution of lithium silicate, applying the resulting suspension to a base material, and carrying out hardening and binding at room temp.

CONSTITUTION: A polycrystalline composite powder mixture having a composition consisting of 15-25% aluminum oxide spinel, 3-11% aluminum titanate, 17-24% aluminum-cobalt solid solution, 3-8% aluminum-nickel solid solution, 18-25% silicon, 4-10% cobalt oxide, 15-24% silicon iron, 0.2-2% tantalum carbide, 0.05-2% manganese oxide, 0.3-6.6% molybdenum bisilicate, and 3-7% spinel solid solution is mixed with a solution of lithium silicate solution or silicate type compound. A suspension prepared by mixing a stabilizer with the resulting mixture is applied to the surface of iron, stainless steel, cast alloy, refractory, etc., and hardened and bound at ordinary temp. and low temp. By this method, a polycrystalline complex ceramic coated-formed body excellent in corrosion resistance even under a high temp. environment can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2772488号

(45) 発行日 平成10年(1998) 7 月 2 日

(24) 登録日 平成10年(1998) 4 月 24 日

(51) Int.Cl.*

識別記号

F I

C 2 3 C 24/00

C 2 3 C 24/00

C 0 4 B 35/632

C 0 4 B 41/65

41/65

41/87

P

41/87

35/00

1 0 8

請求項の数 2 (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願平2-16363

(22) 出願日

平成2年(1990) 1 月 26 日

(65) 公開番号

特開平3-223473

(43) 公開日

平成3年(1991) 10 月 2 日

審査請求日

平成8年(1996) 3 月 14 日

(73) 特許権者 999999999

株式会社オッティテクノポリス

東京都港区三田 1-2-18

(72) 発明者

塩谷 清彦

東京都中央区京橋 2 丁目 8 番 5 号 帝商

セラミック工業株式会社内

(72) 発明者

佐野 進

東京都中央区京橋 2 丁目 8 番 5 号 帝商

セラミック工業株式会社内

(74) 代理人

弁理士 齋藤 晴男

審査官 長者 義久

(58) 調査した分野(Int.Cl.* , DB名)

C23C 24/00 - 24/10

C04B 41/00 - 41/91

C04B 35/00 - 35/84

(54) 【発明の名称】 多結晶複合セラミック被覆の製造方法及び多結晶複合セラミック成型体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化アルミニウムスピネル15～25%、チタン酸アルミニウム3～11%、アルミニウムコバルト固溶体17～24%、アルミニウムニッケル固溶体3～8%、珪素18～25%、酸化コバルト4～10%、珪素鉄15～24%、炭化タンタル0.2～2%、酸化マンガン0.05～2%、二珪化モリブデン0.3～6.6%、及びスピネル固溶体3～7%からなる多結晶系複合粉末混合物と、珪酸リチウム溶液、あるいはシリケート系化合物溶液とを混合し、更に懸濁安定剤としてヒドロキシ化合物、あるいは分散性珪酸とを混合してなる懸濁液を鉄、ステンレス、アルミニウム、銅、チタニウム、タングステン、ニオブ、ニッケル、コバルト、他鉄族、白金族、鋳物合金類、耐火物、モルタル、コンクリート、ファイバーボード、フェルト類の表面に塗布し、室温及び低温にて硬化結合させるこ

とを特徴とする多結晶複合セラミック被覆の製造方法

【請求項 2】 特許請求範囲第1項に記載の成分からなる粉末混合物と、セルロース誘導体、ステアリン酸、あるいはポリビニールアルコール2～5重量%を含む液体とを混合してなる懸濁液を

板

焼、成型し、更に焼結することを特徴とする多結晶複合セラミック成型体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

本発明の第1項は、50～2150℃の低高温領域における環境での鉄、軽金属、チタン、合金、耐火物、ファイバーボード、コンクリート、ブロック材等の建築材料、輸送、製造機器、あるいは貯蔵設備等の基材に、強度脆性防止、耐腐食性、耐摩耗性、耐熔性及び高温耐熱性を

付与し、基材の耐久性を著しく助長する、また形状が複雑な曲面体や三次元的に変化した基材等にも容易に施工が可能な多結晶複合セラミック被覆の製造方法に関する。

従来の単結晶セラミックの接合方法は固相部-気相系のCVD法、真空蒸着のPVD法、合金を補強材とするメタライズ法等、接合部分に反応合成装置を用いて1000℃以上の高温を施すものが多い。これ等の方法で得られるセラミックと基材の接合強度、つまり付着性は、金属のもつ酸化性、相変態現象、また線膨張係数の異相が原因で、また目視では見えない微細な異物や油、また有機溶液等による結合力低下に伴う剥離やプリスターが原因で完全性に欠ける(第1図~第3図参照)。また、これらの方法は、高温高压での融着時における基材の酸化溶損等の点でも好ましくない。プラズマフレーム中では酸化や分解が起き易いからである(第4図参照)。

しかしながら、多結晶複合構造である本発明は、加圧高温融着等を必要とせずに、室温及び低温処理のみでセラミックと金属類、あるいはセラミックと耐火構造物を強度結合させるものである。

成分内容に関しては、多結晶粒子はマトリックス結合相を形成し、とりわけ純固溶体はマトリックスを強化し、均質な微構造をもつ集合体を形成する。

接合方法に関しては、固相・液相系の方法を用い、結合初期には特に高温を必要としない。懸濁液は室温で蒸発、凝固し、また塑性流現象が起きる。そして、均質な核を生成した状態で硬化する。低温では融点の低い酸化性共融物が生成され、十分な接合強度が得られる。これは酸化物の分子($\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$)が基材の空隙内に浸透し、一次結晶として結合するからである。また、異種物質からなる第二の相と複数の結晶格子の間で転移格子が存在するため、更に結合が強化される。しかし、この温度域では固溶体はマトリックスに凝集状態で存在する。

更に、350~600℃の酸化段階では結晶水や飽和蒸気が完全に消失する。限界含水率となるこの温度帯で組織は気密になり、SiはCo系固溶体表面に原子核を形成し、核は成長する。つまり結晶の充填がかなり緻密になり、強固な複合核が形成される。

600~1000℃の二次

坂

焼段階では反応拡散が始まる。これはマトリックス結合相の焼固を促し、分散強化粒子の結合を強化する。この結果セラミックの機械的強度が高められる。また、この温度域では固溶体成分中の一部溶融した成分が極めて小さな粒子としてマトリックスから分離し、結晶粒界に沈積する。この時、沈積した粒子は粒界のすべりを防止する。これについては、供試の端片を検査すると複屈折を示す微細な粒子がマトリックス結晶子の粒界に存在することが明らかにされる。この現象は相平衡状態図にても

分析できる。また、スピネル固溶体は置換固溶体表面に核を形成し、その結果相境界反応が進み、固相結合は強化される。これがそれ以降の拡散現象に対する担体となる。固溶体強化は靱性を向上させ、遷移状態で生じる熱応力や衝撃を低下せしめる。この温度域で多結晶複合セラミックは完全に強度結合し、超高温での連続燃焼においても安定した特性を示すものとなる(第5図参照)。この多結晶複合セラミックは特に従来のセラミックのもつ大きな問題点を克服する。つまり1350℃での連続燃焼における熱衝撃、クリープ破壊、組織帯状によるセラミックの硬度低下に対して、また流体腐食等に対しても、その優れた熱特性及び腐食耐性ゆえに耐久性を助長する(第6図、第7図参照)。

1300℃以上の炎上段階で組織は固相線の平衡状態となるが、ある量は均質で溶融しないが、低融点化合物は溶融し始める。この溶融部分ができることによって固相拡散が進み、高密度の焼結体となる。

本発明は酸化アルミニウムスピネル15~25%、チタン酸アルミニウム3~11%、アルミニウムコバルト固溶体17~24%、アルミニウムニッケル固溶体3~8%、珪素18~25%、酸化コバルト4~10%、珪素鉄15~24%、炭化タンタル0.2~2%、酸化マンガン0.05~2%、二珪化モリブデン0.3~6.6%、及びスピネル固溶体3~7%からなる多結晶系複合粉末混合物と、珪酸リチウム水溶液、あるいはシリカ系化合物溶液とを混合し、更に分散性珪酸、あるいは懸濁安定剤としてヒドロキシ化合物とを混合してなる懸濁液を耐熱用ヒートエンジン部材、IC及びパッケージ、化合物半導体、超音波モーターの摺動部材、ローター、ステーター、ホットプレート、スリーブ、プランジャー、絶縁基板、タービンブレード、シリンダー部品、エンジン部品、ロケットチャンパーノズル、ロケット摺動部品、コンプレッサー摺動部材(ロータリー並びにスクロール型)、射出成型用金型、スクリーン、シリンダー、樹脂用金型プレス、光ディスク成型用金型、海水耐用ベアリングシール、高温流体用バルブ部材、高温ガス用ファン、タンクローリー、護岸コンクリート、建築用外壁鉄骨、パイプライン等、また鉄、ステンレス、チタン、アルミニウム、合金、耐火物、バルブ、あるいは繊維などにコーティングまたは含浸することで、金属等の基材の硬度あるいは強度低下を防止し、断熱性、耐磨耗性、また基材組織の脆性防止等、過酷な環境下で優れた特性を発揮する多結晶複合セラミック被覆の製造方法である。

酸化アルミニウムスピネルは純度98%以上で粒径は0.1~40 μm である。耐熱性と耐腐食性を付与し、化学的に浸蝕され難く不活性である。酸化アルミニウムスピネルは

坂

50 焼により混晶スピネルを生成し、結晶間の結合と異相間

の結合を強める。結晶粒径は $10\mu\text{m}$ 以下が結晶間の結合が早い。また、 MnO と共融物を生成して、スピネル型結晶を生成することによって耐衝撃性を高める。

チタン酸アルミニウムは酸化チタンの含有割合が40～60%であり、純度は酸化チタン90%以上、酸化アルミニウム99.5%以上、粒径は $0.1\sim 40\mu\text{m}$ とする。二種の合成による共晶型が組成されるため、耐腐食性、靱性が向上し、曲げ強度も大幅に増大する。但し、チタン酸アルミニウムの含有率15%を越えると、表面上硬度は上昇するが、複合組織部内の平均硬度は低下する。

アルミニウムコバルト固溶体はコバルトの含有割合が30～70%の均一な固相混合物で、粒径は $0.1\sim 40\mu\text{m}$ とする。400℃以下の温度では、固溶化した $\text{Al}-\text{Co}$ の一部は混合した形で基材の接触部分に沈積し、反応相を形成して固結する。また、350℃の酸化段階から1200℃の炎上段階で於て、固溶体成分の一部小粒子はニッケル固溶体に固溶し、拡散を助長し強度を高める。更に耐摩耗性及びクリープ強さを付与する。

アルミニウムニッケル固溶体はニッケルの含有割合40～70%で、粒径は $0.1\sim 40\mu\text{m}$ とする。これは他の複合成分と広く固溶化するため、チタン酸アルミニウムあるいはコバルト固溶体等と作用して延性、靱性を向上させ、遷移状態で生じる熱応力や熱衝撃を低下させる。つまり、高温でのクリープ抵抗に著しい効果を与える。また、1200℃までの環境下における耐酸化性、耐腐食疲労、水素ガス、塩素ガスや塩酸に対する抵抗性をも高める（第8図、第9図、第10図参照）。更に、この系のセラミックは強固な化学結合性を持ち、しかも真比重が小さいので軽量化に有効である。

珪素鉄は珪素の含有割合30～60%で粒径は $0.1\sim 40\mu\text{m}$ とする。 Fe 成分は低温での蒸発酸化段階で $\text{Fe}-\text{Al}-\text{Fe}$ 系金属鉄として下層に沈下し、これに $\text{Al}-\text{Co}-\text{Ni}$ 系固溶体が作用して鉄基材の各層と強度結合する。但し、鉄基材表面の油性吸着層が $5\sim 10\text{\AA}$ の範囲にある場合は、表面処理を行う必要がある。また、珪素鉄は容積変化が大きく、過飽和状態になるとコーティング表面に酸化鉄を析出し、不均一な核が生成されることが多くなるので粒度は $10\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

酸化コバルトは含有割合5～10%で、粒径は $0.1\sim 40\mu\text{m}$ とする。酸化コバルトは複合成分の一次結晶結合に重要な成分であり、固相-液相系結合の際に拡散反応を促進し、450℃以上の酸化段階では不規則な原子間の橋かけ結合を促す。つまり結晶格子点に Co 系化合物が集まり、異った原子配列をもつ結晶間の結合を強固にするのである。更に、耐硝酸性、延性、靱性等の強化にも優れた効果を示す。但し、酸化コバルトの含有率が15%を越えると微視的な硬度の上昇をもたらすが粒子間の結合力を弱め層内の平均硬度を低下せしめることがある。

珪素は純度95%以上、粒径は $0.1\sim 40\mu\text{m}$ とする。珪素の含有割合が15～30%の範囲である時に最も、特に高

温での優れた耐酸化性が得られる。また、低温においても Al_2O_3 系粒子と作用し合い優れた酸化保護膜を形成する。但し、珪素の割合が10%以下の範囲では耐腐食、耐酸化性は劣り、40%を越える範囲では非転移結晶の変態が進むのでマトリックスとの結合力が低下することがある。

炭化タンタルはタンタルをカーボンブラックで炭化したものであり、含有割合は0.3～2%とする。炭化タンタルは複合酸化物あるいは珪素との相互作用によって酸化保護膜を生成し、鉍酸弗化水素等には全く侵害されず、高温での連続燃焼に際して優れた熱化学安定性を与える（第11図参照）。また、炭化タンタルは延性を高めるため0.3～2%の含有割合で曲げ強度は7～10%大きくなる。更に、コバルト系化合物と共晶を作ることにより極めて高い強度、硬度、機械的曲げ強度を付与する。

分散強化剤としての酸化マンガン化合物は含有割合0.2～3%が適当であり、粒体混合物の焼結性を高めることに役立つ。但し、一定量を越えるとガラス層として粒界に沈積し、荷重軟化温度を低下せしめ、不安定となる。

二珪化モリブデンは純度98%、密度95%で、モリブデンの含有割合62%以上、シリケート38%以下の比率が望ましい。二珪化モリブデンは線膨張係数が高いので、1820℃迄のコバルト域での熱衝撃抵抗性を高める。500℃以下では酸化保護膜の生成は少ないが、緻密な地ほど保護膜の生成が早いので粒径はサブミクロンが適当である。また、可塑性が悪いので10重量%を越えると異相結合が低下する。

スピネル型固溶体は含有割合3～10%とする。これは FeO と Al_2O_3 を

珪

焼後、酸化炉で1500℃にて焼成することによって得られる。このスピネルは300℃の低温で固相反応、つまり相境界反応を始める。これにより混晶酸化物の生成が促進され、組織は緻密になる。また、含有割合が3～10%の範囲で結晶の転移を防止する役割を果たす。

これらの多結晶系複合粉体は使用する目的、用途に応じて粗粒子、微粒子、超微粒子に分けることが望ましい。これらの粉体の製法に関してであるが、粗粒子を粉碎粒度 $100\mu\text{m}$ 以下にするには、粉碎媒体としてボールを使用する乾式回転ミル、振動ミル、チューブミル等を用いるのが適当である。ボールは25～55φのアルミナボールを使い、粗粒子を1回6時間（1分間で約20～30回）粉碎し、混練する。1回当りの原料装入量はミル容積の1/2程度であり、それと同一重量のボールを粗粒子とともに混入し、6時間粉碎することにより平均粒子径 $10\sim 40\mu\text{m}$ の粒子が得られる。

微粒子からサブミクロン粒子をつくり出すための粉碎は、ボールミル粉碎後スクリーンフィルターで捕収した

10~40 μ mの微粒子を気流式粉碎機を用いて8~10時間粉碎することにより平均粒子径1~10 μ mの粒子が得られる(第12図参照)。

更に、微粒子をジェットミルを用い8~100時間粉碎することにより平均粒子径0.3~2 μ mの均一な超微粒子を得ることができる。

なお、粗粒子の混合粉碎操作が1回当たり平均6時間が好ましいのは、粉碎混合する粉体成分間の粒径、硬度、密度等の物性に差異があるため、粉碎作用と混合作用が動的平衡状態に達する以前の遷移状態の時点で、見掛け上の完全混合状態を示すためである。従って、それ以上の粉碎混合操作をしても変化が認められないからである。

本発明第1項の溶液の製造方法であるが溶媒と水及び分散性珪酸等を円筒形容器等に混入してスクリュミキサーに羽根を取りつけ、スクリュを回転させて混合を行うもので、これによって均質な水溶液が得られる。珪酸系リチウム溶液の濃度は SiO_2 15~25%、 Li_2O 2~3.5%で、シリケート系化合物の濃度は SiO_2 15~30%、 K_2O 7~15%である。また、分散性珪酸あるいはヒドロキシプロピル化合物の粉末は0.5~5%の範囲である。また、珪酸リチウム溶液($\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$)はリチウム溶液60~80%に対し水20~40%の混合割合とする。シリケート系化合物溶液はシリケート40~60%に対し水40~60%の混合比とする。更に、分散性珪酸あるいは懸濁安定剤としてヒドロキシ化合物を添加する。これによって得られた水溶液にセラミック粉末を所定割合にて混合した懸濁液を対象物にコーティングあるいは吹付けする。

セラミック被覆は室温蒸発段階にて硬化乾燥する。更に、低温100~300 $^{\circ}\text{C}$ の温度域では還元性酸化分子の生成と、基材面に沈積したCo系化合物の拡散層が基材との接合強度を高め、気密に固塊化する。400~1000 $^{\circ}\text{C}$ の範囲では拡散反応が顕著になりマトリックスの結合相が反応融着して焼結する。塗布されたセラミック被覆を室温で硬化させる場合、30分程で硬化が始まる。しかし100~300 $^{\circ}\text{C}$ の温度域で30分~60分

坂

焼することが望ましい。

なお、上記の接合分類としては初期硬化乾燥は固相-液相系で、二次低温強度硬化は固相-固相系で最終過程での反応は固相-液相系に属する。

この方法で得られる多結晶複合セラミックの接合強度は500kg/cm²である。

本発明第一項によって得られる多結晶複合セラミックの特性は純固溶体を強化し靱性を高めることにある。つまり、本発明の多結晶複合化による機械的性質がその結晶構造、粒界構造及び原子間結合力によって特徴づけられていることである(第13図参照)。

従来の単結晶セラミックは融点は高く、圧縮強度も大

きいが引張り応力に弱い。即ち、脆性破壊が致命的欠陥があった。つまり、遷移クリープによって発生した応力エネルギーは単結晶の場合結晶主軸とそれに直角の方向で亀裂が起き破壊することである。

しかしながら、本発明の多結晶複合セラミックは、一方において金属のもつ高い熱膨張係数に対し追随する。これは構造上、延性と線膨張係数を高めるため、また、熱膨張係数が金属の界面に達するまでに徐々に変化するような複数の相を形成するためである。また、一方においては、多結晶複合セラミックは応力エネルギーを小さくし、亀裂を起きづらくさせる。これは多結晶複合体の構造組織が不規則な原子配列をもち、不均一な構造体だからである。したがって、応力エネルギーが多結晶粒を通り、粒界に達し、結晶粒に進行するに際して、応力エネルギーの一部は粒界に吸収され、また、一部粒界で方向を変え吸収される。これは多結晶複合体の原子配列が互いに異なるので応力エネルギーの進行に対して抵抗が働くからである。

このように本発明の多結晶複合体はバリスターを有するため、異相間結合を強固にする。つまり、温度の急変、熱衝撃、遷移クリープに対して抵抗が大きく、更に従来のセラミックの最大の欠点とされる引張り強度をも大きくする(第14図参照)。これにより超高温腐食環境においても優れた耐久性を示す。

本発明の第2項は酸化アルミニウムスピネル15~25%、チタン酸アルミニウム3~11%、アルミニウムコバルト固溶体17~24%、アルミニウムニッケル固溶体3~8%、珪素18~25%、酸化コバルト4~10%、珪素鉄15~24%、炭化タンタル0.2~2%、酸化マンガン0.05~2%、二珪化モリブデン0.3~6.6%、スピネル固溶体3~7%以内、本発明第一項の多結晶複合セラミックの微粒子をそのまま成型用粉末の原料として使用することを特徴とするものである。これら微粒子に超微粒粉碎と分級を行い、0.3~2 μ mの超微粒子径とする。得られた粉末混合物とセルロース誘導体、ステアリン酸、あるいはポリビニールアルコール($\text{CH}_2-\text{CHOH}-$)2~5重量%を含む液体等を混合し懸濁液とする。よく攪拌した懸濁液から超微粉を捕集し、熱処理炉で150~200 $^{\circ}\text{C}$ にて

坂

焼し、吸着水分の除去とアルコール分の揮発を行う。脱気した超微粒子を均一成型、粉末乾式プレス、あるいは射出成型を用い1,000kg/cm²~10,000kg/cm²の加圧成型することによって15~25%収縮したグリーン成型体を得られる。焼成は雰囲気炉、高周波誘導炉、常圧焼結炉、真空炉等にて

坂

焼400 $^{\circ}\text{C}$ 、2時間行い、1300 $^{\circ}\text{C}$ /100分で焼結する。この時の成型体収縮は6~10%の範囲である。このように焼

成することを特徴とする多結晶複合セラミック成型体は（第15図参照）、連続的な熱衝撃に耐え、軽量かつ緻密で高い靱性を付与するものであるから、航空宇宙機器、ガスタービン、自動車エンジン部品、電子摺動部品の製作に適する。とりわけこのセラミックはかさ密度（0.75 g/cc）が小さく、軽く熱衝撃損傷抵抗が高いので、熱流抵抗用のハニカム型構造のパネル、ボード（第16図、第17図、第18図参照）、また成型ブロックの製作に優れた特性を付与するものである。

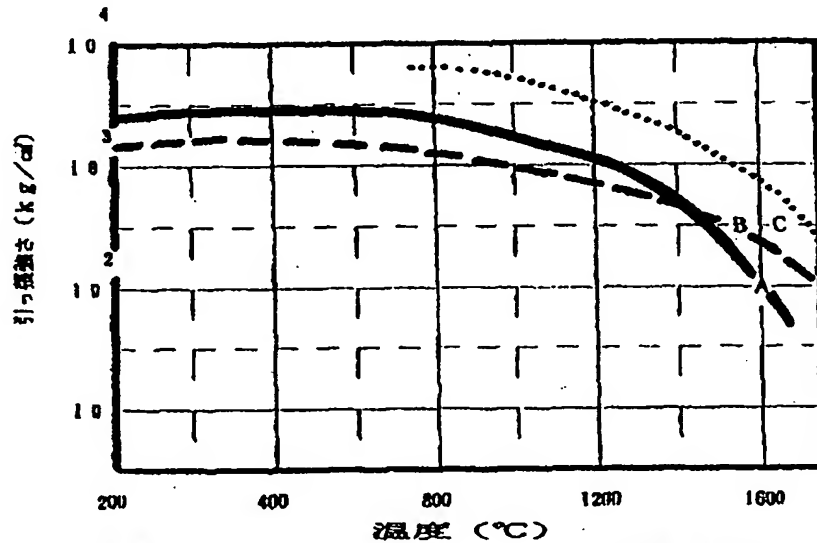
【図面の簡単な説明】

第1図～第3図は耐硫酸腐食試験の結果を示す図、第4図は多結晶複合セラミックの疲れ限度試験の結果を示す図、第5図は連続燃焼試験の結果を示す図、第6図はNa融液沸湯浸漬試験の結果を示す図、第7図は高温耐熱及

びアルカリ腐食試験の結果を示す図、第8図はタービン動翼耐熱試験の結果を示す図、第9図は耐腐食性試験の結果を示す図、第10図は水素過濃高温ガス耐腐食試験の結果を示す図、第11図はバーナーリグを用いた多結晶複合セラミックの耐久性に関する試験の結果を示す図、第12図は多結晶複合セラミックの粒度分布測定データを示す図、第13図は多結晶複合セラミックの気孔と強度の関係を示す図、第14図は多結晶複合セラミックの引張強度を示す図、第15図は多結晶複合セラミックブロック成型体を示す図、第16図は多結晶複合セラミックの熱伝導率を示す図、第17図は多結晶複合セラミックの膜厚と遮熱との関係を示す図、第18図は多結晶複合セラミックの密度と熱伝導比の関係を示す図である。

【第14図】

多結晶複合セラミックの引張強度



(懸練)

C線 多結晶複合セラミック

酸化アルミニウム — 24%

チタン酸アルミ — 4.2%

TiO₂にAl₂O₃固溶体 — 21%

TiO₂にAl₂O₃固溶体 — 4.8%

スピネル 固溶体 — 3.2%

珪素 — 1.8%

珪素鉄 — 1.9%

酸化コバルト — 4.5%

炭化タンタル — 0.7%

二硫化モリブデン — 0.5%

酸化マンガン — 0.1%

(重量%)

単結晶 Al₂O₃ A線

単結晶 ZrO₂ B線

【第 1 図】

耐硫酸腐食試験

規 格		試験項目 1	試験項目 2
	試験片	多結晶複合セラミック	単結晶アルミナ系
硫酸耐腐食 試験	金属板 (Ti) (100mmx50mmx3mm) (前処理) サンドペーパー	金属板に多結晶複合セラミックをコーティング。か焼 — 500℃ 溶液 10% 硫酸 (特級硫酸と純水にて調整) 液量 — 500cc 室温・液静止	金属板に 単結晶 Al_2O_3 系 溶射にて凝固 溶液 10% 硫酸 (特級硫酸と純水にて調整) 液量 — 500cc 室温・液静止

態様：1 多結晶複合セラミック

酸化チタニウム ——— 21%
 チタン酸アルミ ——— 4.1%
 チタニウムコバルト固溶体 ——— 18%
 チタニウムニッケル固溶体 ——— 6.3%
 スピネル 固溶体 ——— 3.3%
 珪素 ——— 22%
 珪素鉄 ——— 19%
 酸化コバルト ——— 4.5%
 炭化タンタル ——— 1.2%
 二珪化リチウム ——— 0.5%
 酸化マンガン ——— 0.1%

態様：2 単結晶アルミナ系

酸化アルミニウム ———
 純度 99%>
 密度 (3.8 g/cm³)
 熱膨張係数 (8×10^{-6} /°C)

結 果	態様 1 : 重量減少 (mg/cm ² /24hr) 0.2	結 果	態様 2 : コーティング膜全面脱落
--------	---	--------	--------------------

【第2図】

耐硫酸腐食試験

規 格		試験項目 1	試験項目 2
	試験片	多結晶複合セラミック	単結晶アルミナ系
硫酸耐腐食 試験	金属板 (SS) (100mmx50mmx2mm) (前処理) サンドペーパー	金属板に多結晶複合セラミックをコーティング。か焼 — 500℃ 溶液 10% 硫酸 (特級硫酸と純水にて調整) 液量 — 500cc 室温・液静止	金属板に 単結晶 Al_2O_3 系 粉末溶射にて凝固 溶液 10% 硫酸 (特級硫酸と純水にて調整) 液量 — 500cc 室温・液静止

態様：1 多結晶複合セラミック

酸化アルミニウム ——— 21%
 チタン酸アルミ ——— 4.1%
 アルミニウムコバルト固溶体 ——— 18%
 アルミニウムニッケル固溶体 ——— 6.3%
 スピネル 固溶体 ——— 3.3%
 珪素 ——— 22%
 珪素鉄 ——— 19%
 酸化コバルト ——— 4.5%
 炭化タンタル ——— 1.2%
 二珪化モリブデン ——— 0.5%
 酸化マンガン ——— 0.1%

態様：2 単結晶アルミナ系

酸化アルミニウム ———
 純度 99%
 密度 (3.8g/cm³)
 熱膨張係数 (8×10^{-6} /℃)

結 果	態様1： 重量減少 (mg/cm ² /24hr) 0.3	結 果	態様2：コーティング膜全面脱落
--------	---	--------	-----------------

【第3図】

面状硫酸腐食試験

規 格		試験項目 1	試験項目 2
	試験片	多結晶複合セラミック	単結晶アルミナ系
硫酸耐腐食 試験	タービンプレード (SuS) (前処理) サンドペーパー	タービンプレードに 多結晶複合セラミック をコーティング か焼 500℃ 溶液 60%硫酸 (特級硫酸と純水 にて調整) 液量 — 500cc 室温・液静止	タービンプレードに 単結晶 Al_2O_3 系 粉末 溶射にて凝固 溶液 60% 硫酸 (特級硫酸と純水 にて調整) 液量 — 500cc 室温・液静止

態様：1 多結晶複合セラミック

酸化アルミニウム ——— 21%
 チタン酸アルミ ——— 4.1%
 アルミニウム固溶体 ——— 18%
 アルミニウム固溶体 ——— 6.3%
 スピネル 固溶体 ——— 3.3%
 珪素 ——— 2.2%
 珪素鉄 ——— 1.9%
 酸化コバルト ——— 4.5%
 炭化タンタル ——— 1.2%
 二珪化モリブデン ——— 0.5%
 酸化マンガン ——— 0.1%

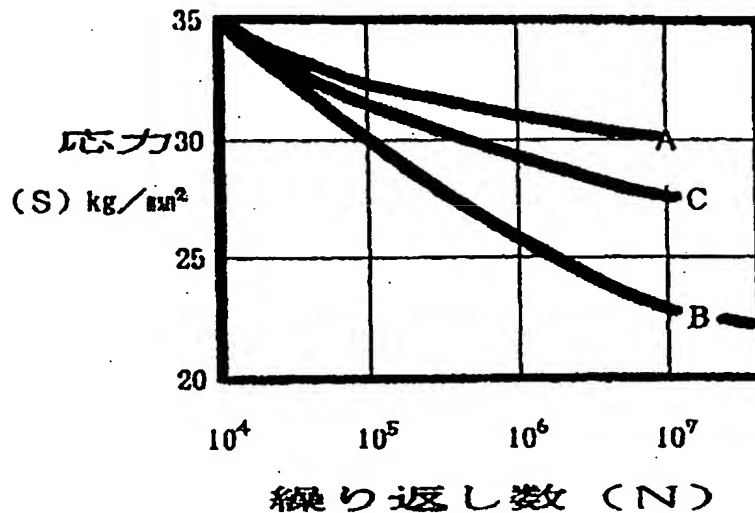
態様：2 単結晶アルミナ系

酸化アルミニウム ———
 純度 99%>
 密度 (3.8 g/cm³)
 熱膨張係数 (8×10^{-6} /°C)

結 果	態様1： 重量減少 (mg/ cm ² /24hr) 0.27	結 果	態様2：コーティング膜全面脱落
--------	---	--------	-----------------

【第4図】

多結晶複合セラミックの
疲れ限度実験
(fatigue limit)



試様A：多結晶複合セラミック

酸化アルミニウム — 21%	珪素 — 21%	酸化マンガン — 0.05%
チタン酸アルミ — 3.3%	珪素鉄 — 18%	
7%ニッケル固溶体 — 20.5%	酸化コバルト — 4.4%	
7%ニッケル固溶体 — 5.5%	炭化タンタル — 1.3%	
スピネル固溶体 — 3.4%	二珪化モリブデン — 1.8%	(重量%)

試様B：多結晶複合セラミック

酸化アルミニウム — 27%	珪素 — 13%	酸化マンガン — 0.1%
チタン酸アルミ — 12%	珪素鉄 — 15%	
7%ニッケル固溶体 — 15%	酸化コバルト — 12%	
7%ニッケル固溶体 — 2.5%	炭化タンタル — 0.2%	
スピネル 固溶体 — 4%	二珪化モリブデン —	(重量%)

試様C：サーメット (WC-Co系) プラズマ溶射

【第 5 図】

燃焼炉壁面セラミックス試験片

規 格			
	試験片	試験項目	試験結果
ガス温度 $1700^{\circ}\text{C} \pm 20$ ガス流速 $30 \sim 50 \text{ m/s}$ 熔融灰成分 SiO_2 2~4% V_2O_5 $0.03 \sim 0.08 \%$ FeO 0.01%	ブロック材 $(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr})$	燃焼炉の壁面ブロック 材に多結晶複合セラミ ックをコーティング。 膜厚 0.3 ~ 0.5mm (ヒートパターン) 200°C — 1H 保持 400°C — 2H 保持 600°C — 1H 保持 1000°C — 30M 保持 1700°C — 48H 自然冷却	約 4 倍の拡大鏡で観察す るが、セラミック皮膜の めくれ、剥離はない。 又、熔融灰によるアタッ クも目視検査にて異常な し。

態様：1

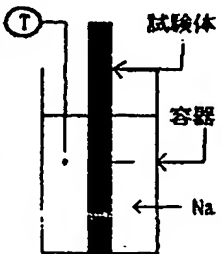
酸化アルミニウム	20%
チタン酸アルミ	3%
アルミニウムコバルト固溶体	20%
アルミニウムニッケル固溶体	5%
スピネル固溶体	3.5%
珪素	19%
珪素鉄	23%
酸化コバルト	4%
炭化タンタル	1.5%
二珪化モリブデン	0.5%
酸化マンガ	0.5%
(重量%)	

態様：2

酸化アルミニウム	17%
チタン酸アルミ	4%
アルミニウムコバルト固溶体	24%
アルミニウムニッケル固溶体	3%
スピネル固溶体	4%
珪素	22%
珪素鉄	19%
酸化コバルト	4%
炭化タンタル	1.7%
二珪化モリブデン	1.2%
酸化マンガ	0.1%
(重量%)	

【第 6 図】

Na 融液沸騰浸漬試験

規 格			
	試験片	試験項目	試験結果
SS41材 (50x200x7) <small>mm mm mm</small>	SS41材に多結 晶複合セラミック をA片面(一種) B片面(二種) にてコーティング 膜厚 0.3 mm 焼 420℃	浸漬試験条件 200℃×6H 	A片面(一種)及び B片面(二種)とも皮膜 にプリスター軟化、割れ 剝離、発火等の異常はな いがNa蒸気と反応し 部分的に黒色に変化して いる。

態様：1

A片面(一種) 内容

酸化アルミニウム	22%
チタン酸アルミ	4.2%
アルミニウムコバルト固溶体	19%
アルミニウムニッケル固溶体	6.7%
ズベリ固溶体	3.1%
珪素	20%
珪素鉄	18%
酸化コバルト	4.3%
炭化タンタル	2%
二珪化モリブデン	0.6%
酸化マンガ	0.1%
(重量%)	

態様：2

B片面(二種) 内容

酸化アルミニウム	21%
チタン酸アルミ	5.2%
アルミニウムコバルト固溶体	20%
アルミニウムニッケル固溶体	4.5%
ズベリ固溶体	3.5%
珪素	22%
珪素鉄	16%
酸化コバルト	4.8%
炭化タンタル	1.5%
二珪化モリブデン	1%
酸化マンガ	0.5%
(重量%)	

【第7図】

高温耐熱及びアルカリ腐食試験

規 格			
	試験片	試験項目	試験結果
(71-F 液) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (使用温度) $1200^\circ\text{C} \pm 10$ $\times 2\text{H}$	供試材質 $50\text{Cr} - 50\text{Ni}$ (Nb 微少) 形状 $28\phi \times 200\text{w}$ (円筒形ノズル) の全面に多結晶複 合セラミックをコ ーティング 膜厚 $0.3 \sim 0.7\text{mm}$	耐熱性及び防蝕性	目視観察にてノズル素地 とセラミックの界面の接 着性良く、剥離、亀裂の 異常はない。また走査型 顕微鏡観察では、表面上 の腐食生成物等の発生は 認められない。 但し色調に一部変化がみ られた。

態様：1

酸化7%ニウム	20.5%
チタン 酸7%ミ	6.2%
7%ニウムコバルト固溶体	19.5%
7%ニウムニッケル固溶体	5.4%
スピネル固溶体	3.8%
珪素	18%
珪素鉄	17%
酸化コバルト	4%
炭化タンタル	0.3%
二珪化モリブデン	5.2%
酸化マンガ	0.1%
(重量%)	

態様：2

酸化7%ニウム	19%
チタン 酸7%ミ	3.5%
7%ニウムコバルト固溶体	19%
7%ニウムニッケル固溶体	6.2%
スピネル固溶体	4%
珪素	22%
珪素鉄	22%
酸化コバルト	5.5%
炭化タンタル	1%
二珪化モリブデン	2.2%
ジルコニウム	0.1%
(重量%)	

【第 8 図】

タービン圧力室耐熱試験

規 格			
	試験片	試験項目	試験結果
耐水素酸化 及び耐熱特 性の向上	Inconel Ni 基 耐熱合金 Inconel T/P 表面 に銅メッキを行い その表面に多結晶 複合セラミック コーティングを 50～100μで行う	1000℃±20℃×200H 連続加熱後放冷する。	目視検査にて試験体の 素地と多結晶複合セラ ミックの剥離、クラッ クは生じない。また、 走査型顕微鏡にて多結 晶複合セラミック膜組 織の水素腐食による 粒界割れを観察するが 異常は認められない。

態様：1

酸化チタニウム	18%
チタン酸チタニウム	4.6%
チタニウムコバルト固溶体	21%
チタニウムニッケル固溶体	6.5%
ジルコニウム固溶体	4.4%
珪素	20.5%
珪素鉄	16%
酸化コバルト	4.5%
炭化チタニウム	1.2%
二珪化モリブデン	3.2%
酸化マンガ	0.1%
(重量%)	

態様：2

酸化チタニウム	16%
チタン酸チタニウム	5.2%
チタニウムコバルト固溶体	23%
チタニウムニッケル固溶体	3.5%
ジルコニウム固溶体	3.2%
珪素	23%
珪素鉄	19%
酸化コバルト	4.1%
炭化チタニウム	0.8%
二珪化モリブデン	2.2%
酸化マンガ	0.06%
(重量%)	

【第 9 図】

耐腐食性試験

規 格			
	試験片	試験項目	試験結果
(温度) 350℃～ 400℃ (ガス組成) Co 16% CO ₂ 8% H ₂ 8% H ₂ O 4% H ₂ S max1000ppm CoS max 500ppm NH ₃ max1000ppm チン 1% 他 N2	30×50×2t (SS材)に、 多結晶複合セラミ ックコーティング (60μ膜厚)	指触乾燥した多結晶複 合セラミック試験片を 使用温度 350℃～400℃ にて連続熱サイクル 8760時間にて腐食減 量をもとめる。	態様1 減量 0.3mg/cm ² < 態様2 減量 0.32mg/cm ² < 試験時間は態様1及び 2とも8760時間

態様：1

酸化アルミニウム	20%
チン酸アルミ	3.7%
アルミニウムコバルト固溶体	23%
アルミニウムニッケル固溶体	4.2%
スズ固溶体	4.5%
珪素	18%
珪素鉄	21%
酸化コバルト	4.5%
炭化タンタル	0.4%
二珪化モリブデン	0.6%
酸化マンガ	0.1%
(重量%)	

態様：2

酸化アルミニウム	23%
チン酸アルミ	2.6%
アルミニウムコバルト固溶体	20%
アルミニウムニッケル固溶体	3.8%
スズ固溶体	3.5%
珪素	19.5%
珪素鉄	20%
酸化コバルト	6.5%
炭化タンタル	0.3%
二珪化モリブデン	0.3%
酸化マンガ	0.5%
(重量%)	

【第10図】

水素過濃高温ガス耐腐食実験

規格			
	試験片	試験項目	試験結果
圧力 180kg/cm ² モル分率 H ₂ 90% H ₂ O 10%	SUS 316 (タービン部材) 全面 に多結晶複合セラ ミックをコーティ ング 膜厚 100~200μm 室温 — 30 M 200℃ — 30 M 400℃ — 1 H 700℃ — 30 M にて放冷	高温 800℃ 高圧 180 Kg/cm ² による水素腐食 800℃±5℃ × 48H 連続加熱し試料の平均 腐食量を調査する。	48時間後の腐食減量は 態様1及び2とも 0.7mg/cm ² < 多結晶複合セラミックと 部材素地の密着性は強度 で界面でのふくれ プリ スター等は認められない

態様：1

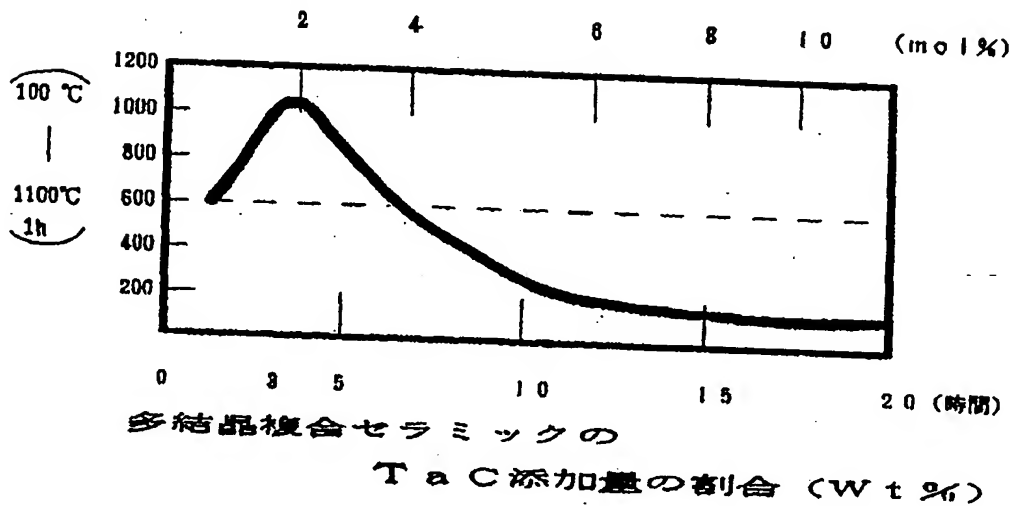
酸化アルミニウム	18%
タン酸アルミ	4.2%
アルミニウムコバルト固溶体	20.5%
アルミニウムニッケル固溶体	4.8%
スズ固溶体	6.3%
珪素	21%
珪素鉄	17%
酸化コバルト	4%
炭化タンタル	1.5%
二珪化モリブデン	2.5%
酸化マンガ	0.2%
(重量%)	

態様：2

酸化アルミニウム	20%
タン酸アルミ	3.2%
アルミニウムコバルト固溶体	18.5%
アルミニウムニッケル固溶体	6.8%
スズ固溶体	3.7%
珪素	20%
珪素鉄	19%
酸化コバルト	4.5%
炭化タンタル	1.8%
二珪化モリブデン	2.3%
酸化マンガ	0.5%
(重量%)	

【第11図】

バーナーリグを用いた
多結晶複合セラミックの耐久性に関する実験



解説

温度変化 遷移温度に於ける相変態を抑えるため、安定化のため
酸化物を固溶させることが有効。高温に於ける安定性を確保するための
添加量は上記の表のとおりである。

(態様)

多結晶複合セラミック

酸化アルミニウム	—— 21.5%	酸化コバルト	—— 5.5%
チタン酸アルミ	—— 3%	炭化タンタル	—— 1.9%
Ta ₂ O ₅ 固溶体	—— 1.9%	二珪化モリブデン	—— 0.5%
Ta ₂ O ₅ 固溶体	—— 4.5%	酸化マンガン	—— 0.1%
スピネル 固溶体	—— 3.5%		
珪素	—— 21%		
珪素鉄	—— 19.5%		

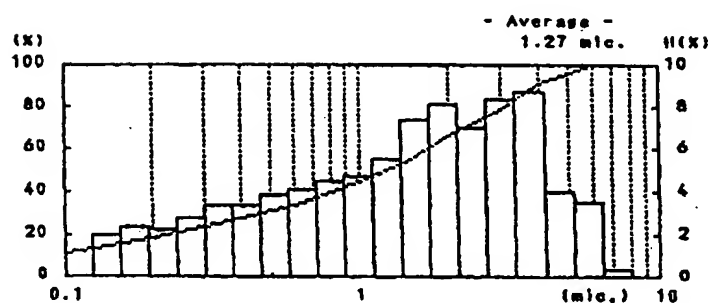
(重量%)

【第 1 2 図】

多結晶複合セラミック 粒度分布測定データ
(SK LASER MICRON SIZER 7000S)

REC.NO:109

サンプル : NO.1
ファンクション : WATER+HEXA
ファンクション : 880°タイター-SH+USW
ソフティ : 89/08/21

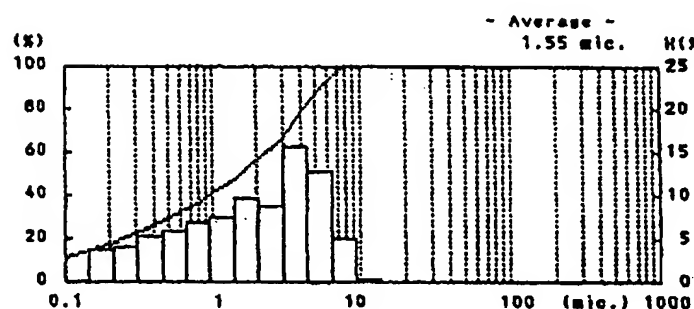


MICRON V %

1	0.1	11.8
2	0.2	18.2
3	0.4	27.4
4	0.6	34.2
5	0.8	39.8
6	1.0	44.5
7	1.5	54.6
8	2.0	65.9
9	3.0	79.3
10	4.0	91.5
11	6.0	99.5
12	8.0	100.0
13	12.0	100.0
14	16.0	100.0
15	24.0	100.0
16	32.0	100.0
17	48.0	100.0
18	64.0	100.0
19	96.0	100.0
20	128.0	100.0
21	192.0	100.0

REC.NO:112

サンプル : NO.2
ファンクション : WATER+HEXA
ファンクション : 880°タイター-SH+USW
ソフティ : 89/08/21

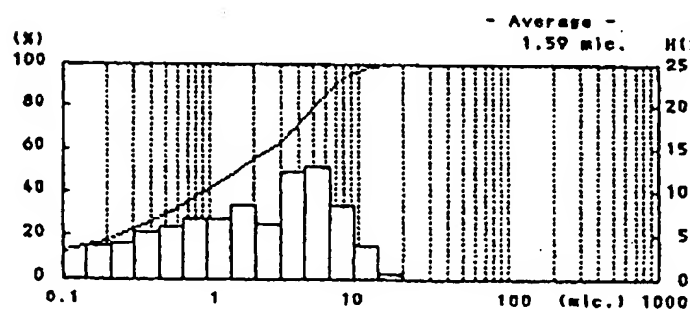


MICRON V %

1	0.1	11.8
2	0.2	17.6
3	0.4	25.8
4	0.6	31.9
5	0.8	36.8
6	1.0	41.0
7	1.5	49.2
8	2.0	56.8
9	3.0	66.2
10	4.0	79.1
11	6.0	93.4
12	8.0	99.4
13	12.0	100.0
14	16.0	100.0
15	24.0	100.0
16	32.0	100.0
17	48.0	100.0
18	64.0	100.0
19	96.0	100.0
20	128.0	100.0
21	192.0	100.0

REC.NO:113

サンプル : NO.3
ファンクション : WATER+HEXA
ファンクション : 880°タイター-SH+USW
ソフティ : 89/08/21

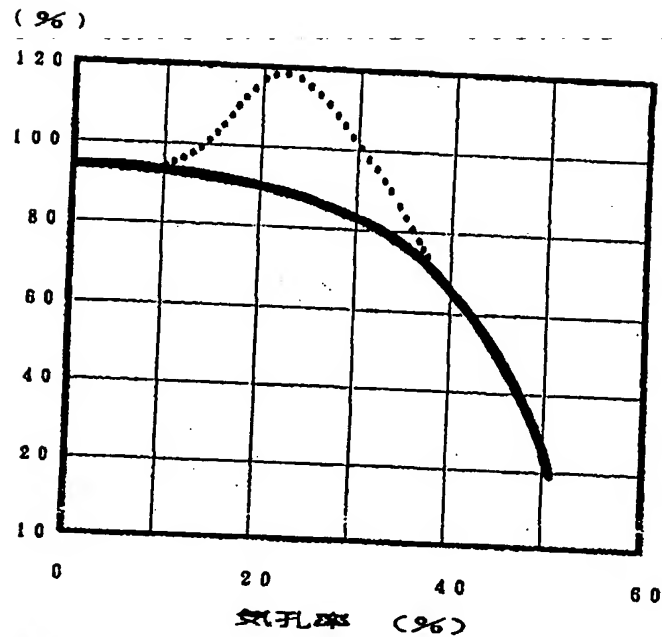


MICRON V %

1	0.1	12.0
2	0.2	17.8
3	0.4	26.0
4	0.6	32.1
5	0.8	37.0
6	1.0	41.2
7	1.5	48.8
8	2.0	55.5
9	3.0	62.0
10	4.0	71.6
11	6.0	85.2
12	8.0	93.8
13	12.0	98.8
14	16.0	100.0
15	24.0	100.0
16	32.0	100.0
17	48.0	100.0
18	64.0	100.0
19	96.0	100.0
20	128.0	100.0
21	192.0	100.0

【第13図】

多結晶複合セラミックの気孔と強度



(態様)

多結晶複合セラミック

酸化アルミニウム	21%
チタン酸アルミ	5%
7Aニウム(6A)固溶体	19%
7Aニウム(7A)固溶体	3.5%
スピネル 固溶体	4%
珪素	22%
珪素鉄	20%
酸化コバルト	4.5%
炭化タンタル	0.7%
二珪化モリブデン	1.2%
酸化マンガ	0.05%

(重量%)

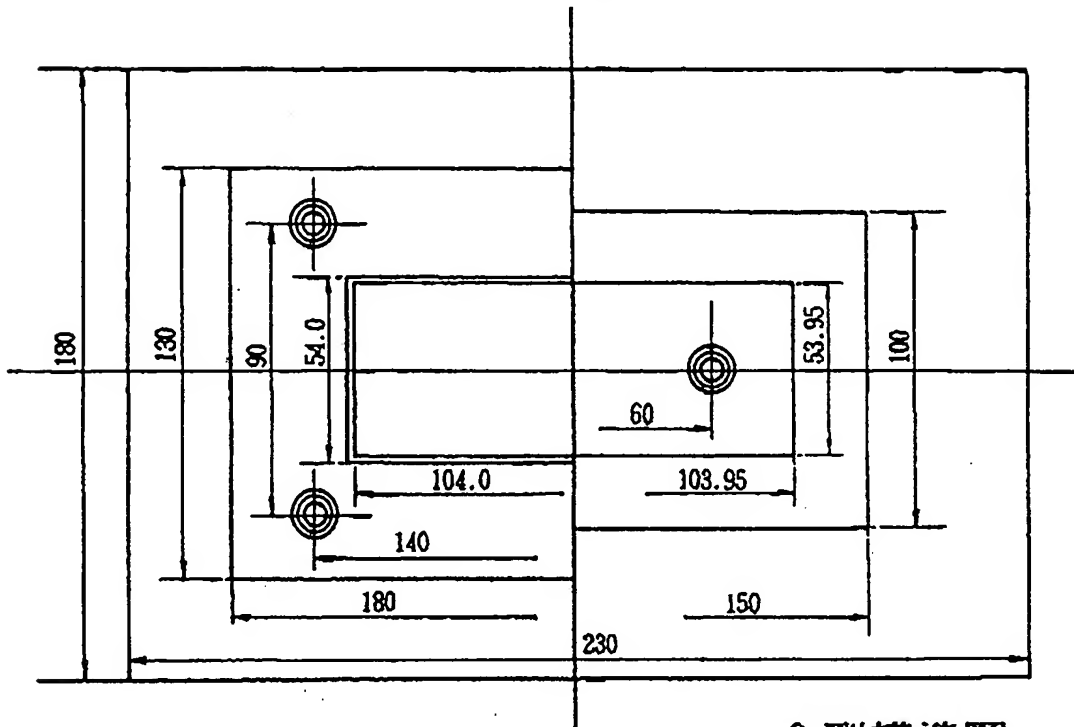
・・・熱衝撃抵抗性

(気孔率15%～25%にて最大)

— 機械的強度

(気孔率15%以下にて最大)

【第15図】

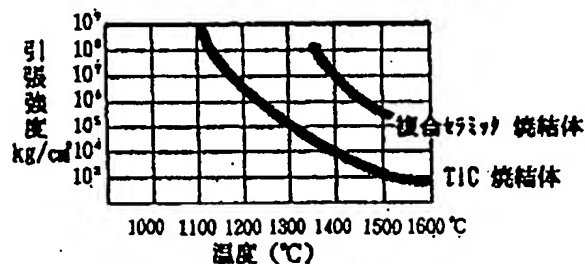
多結晶複合セラミックブロック成形体
(粉体成形の順序と特性)

金型構造図

初期厚さ 8.7mm
 均一成形成 (21-8t/cm²) 18%-27% 縮小 $8.7 \times 0.75 = 6.525$
 高温焼結 (1350°C) 13%-17% 縮小 $6.525 \times 0.85 = 5.55$
 $54 \times 104 \times 8.7 = 48858.2 = 49 \text{ cm}^3$

成型寸法 100×50×5t

上述にて焼結したセラミックブロック (成型寸法 100×50×5t) の引張強度を次に示す。



複合セラミックの焼結温度は1300°C-1350°Cである。

平均粒子径が0.3μm-2.2μmの範囲である。

Co-TiO-Al₂O₃系固溶体は解離点で溶けるが液体流結合相で再収縮が起こり、添加材は内部に充分拡散しマトリックスは更に緻密に整合される。この系統の複合化はマトリックスに近接する連続的な微構造が高温領域で熱応力を緩和し高い機械的強度を示すことである。

粉体成形の原料

酸化アルミニウム ——— 22%

チタン酸アルミ ——— 7.2%

TiAl₂(Al₂O₃)固溶体 ——— 21%

TiAl₂(Al₂O₃)固溶体 ——— 5.2%

スピネル 固溶体 ——— 3.8%

炭素 ——— 2.1%

珪素鉄 ——— 17%

酸化コバルト ——— 5%

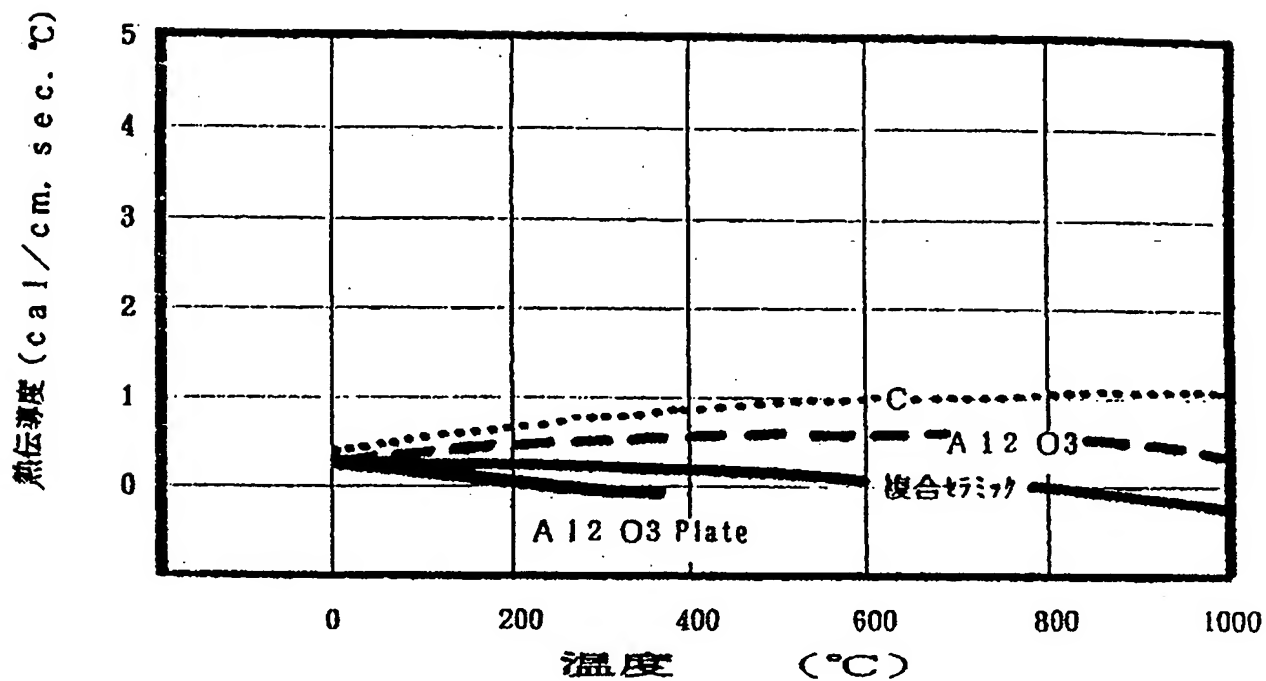
炭化タンタル ——— 1.5%

二硫化モリブデン ——— 2.2%

酸化マンガン ——— 0.05%

【第 1 6 図】

多結晶複合セラミックの熱伝導率



(態様)

多結晶複合セラミック

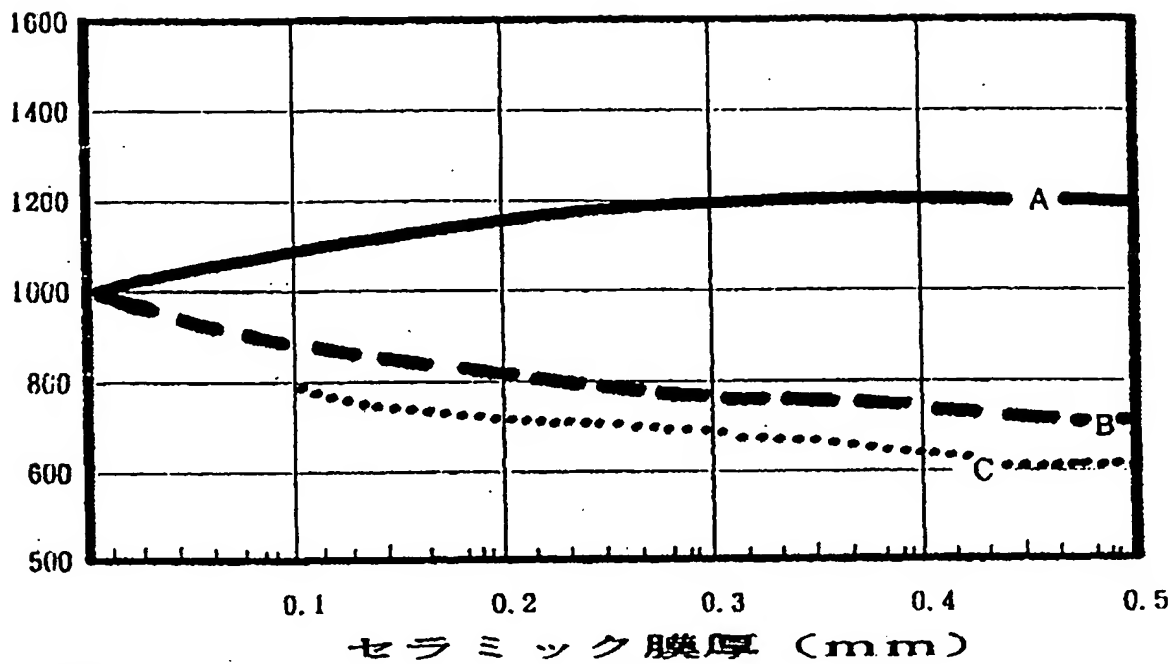
酸化アルミニウム	20%
チタン酸アルミ	5.5%
アルミニウムコバルト固溶体	19.5%
アルミニウムニッケル固溶体	3.5%
スピネル 固溶体	3.5%
珪素	22.5%
珪素鉄	19%
酸化コバルト	5%
炭化タンタル	0.8%
二珪化モリブデン	0.5%
酸化マンガン	0.2%

(重量%)

【第 1 7 図】

多結晶複合セラミックの膜厚と遮熱

(°C)



(態様)

多結晶複合セラミック

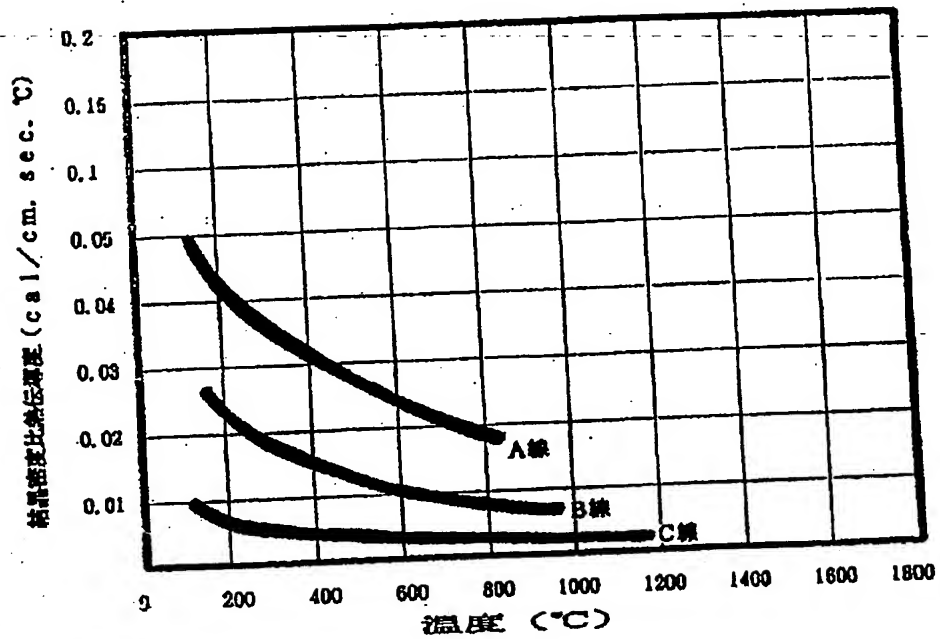
酸化アルミニウム ——— 22 %
 チタン酸アルミニウム ——— 4.2 %
 アルミニウムコバルト固溶体 ——— 19 %
 アルミニウムニッケル固溶体 ——— 4.7 %
 スピネル 固溶体 ——— 3.3 %
 珪素 ——— 24 %
 珪素鉄 ——— 18 %
 酸化コバルト ——— 4 %
 炭化タンタル ——— 0.3 %
 二珪化モリブデン ——— 0.3 %
 酸化マンガン ——— 0.2 %

(重量%)

A. 複合セラミック表面温度
 B. 複合セラミック界面金属温度
 C. 金属内面温度

【第18図】

多結晶複合セラミックの密度と熱伝導比



(線様)

多結晶複合セラミック

酸化アルミニウム	19%
チタン酸アルミ	5%
アルミナ/β固溶体	20%
アルミナ/γ固溶体	3%
スピネル 固溶体	3%
珪素	23%
珪素鉄	22%
酸化コバルト	5%
炭化タンタル	0.5%
二硫化モリブデン	0.4%
酸化マンガ	0.1%

(重量%)

密度95%>A線

密度74%>B線

密度46%>C線